

# Chemie životního prostředí II

## Chemie technosféry a atmosféry

### (II\_05)

# Technosféra – Chemický, petrochemický a potravinářský průmysl

Ivan Holoubek

**RECETOX, Masaryk University, Brno, CR**

[holoubek@recetox.muni.cz](mailto:holoubek@recetox.muni.cz); <http://recetox.muni.cz>

# Chemická výroba

Produkce (g) , (l), (s) odpadů

Výroba, použití, likvidace

Ovzduší – kvantitativně 3. místo

kvalitativně 1. místo (toxicita, genotoxicita)

Voda – dle charakteru výroby – 20-50 % znečištění

toxické OV, D pH , snížení CO<sub>2</sub> persistentní

Půda – přímo – výroba, skladování, havárie

nepřímo – atmosférická depozice

Nejproblematictější výroby (anorganické):

Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Cl<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, hnojiva

# Chemická výroba

## Zdroje znečištění:

- 1) **prací vody** – meziprodukty, produkty (  $\text{H}_2\text{SO}_4$  – praní plynu získaného pražením pyritu nebo elementární S)
- 2) **vody chladicí** – AU –  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  (+ znečištění plynu)
- 3) **zasolené vody** – soli jako odpad chemických reakcí , neutralizace
- 4) **kaly z výrob** ( $\text{NaOH}$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ )
- 5) **plyny** (  $\text{HNO}_3$  –  $\text{NO}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  –  $\text{SO}_2$ )

# Chemická výroba

## Východiska:

odpad → surovina

OV – výroba  $\text{NH}_3$  ( $\text{H}_2\text{S}$ ) – provzdušnění v uzavřeném systému →  
získané plyny – spalovat

Odpadní plyny – přidružená výroba

Recyklace odpadů

## Zpětný tok látek:

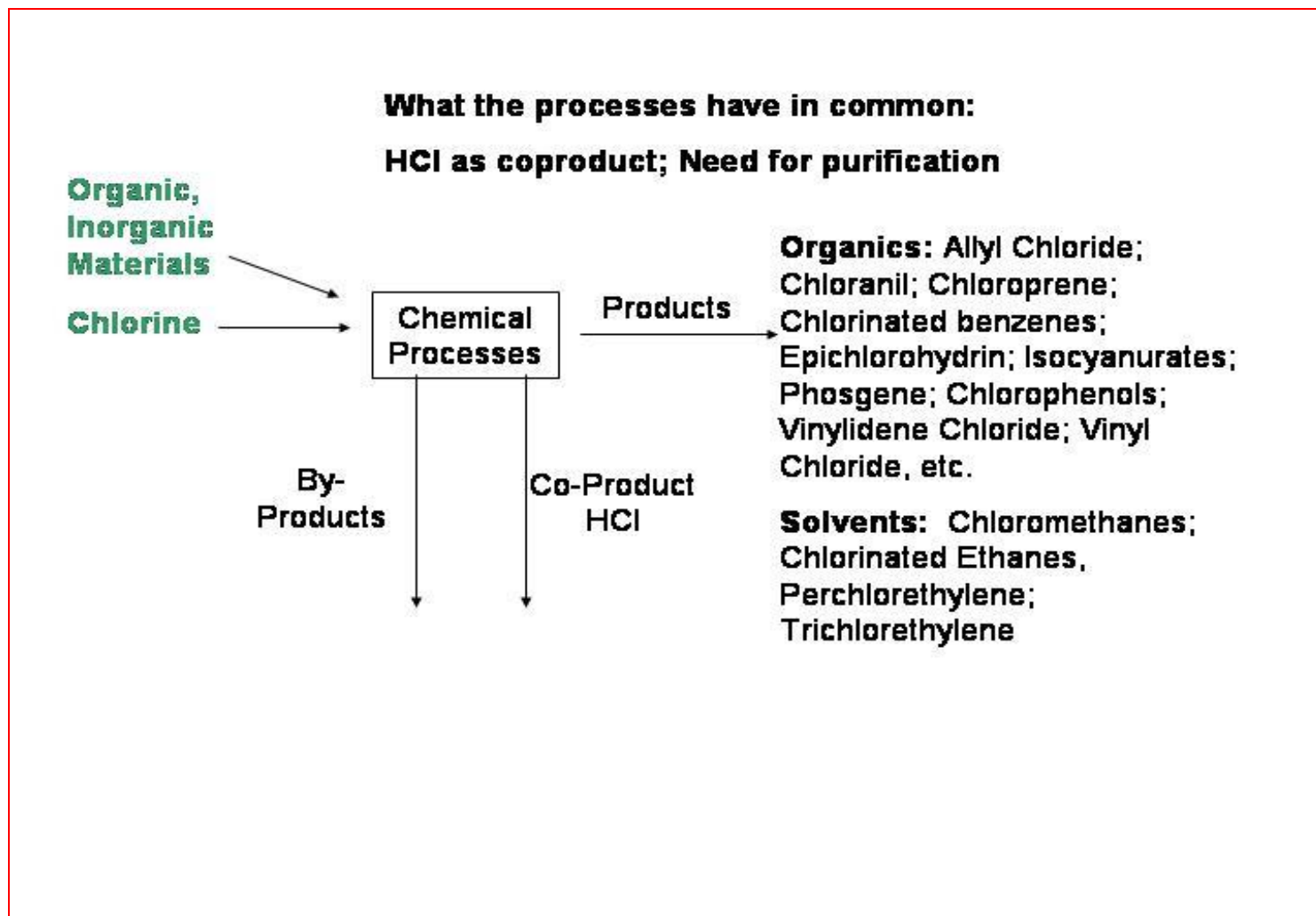
↻ rozpouštědla

↻ voda

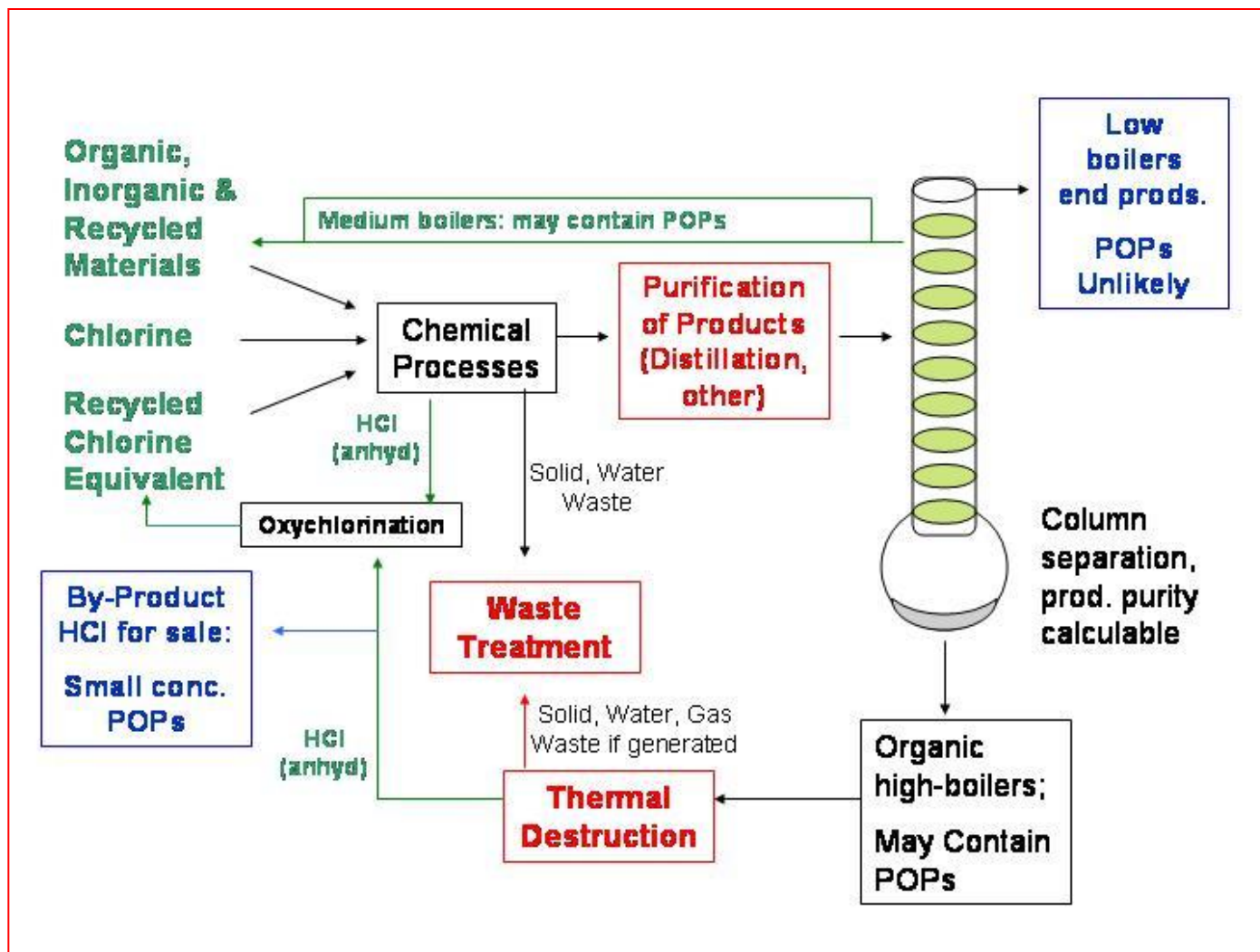
↻ plyny

↻ zpracovatelský odpad

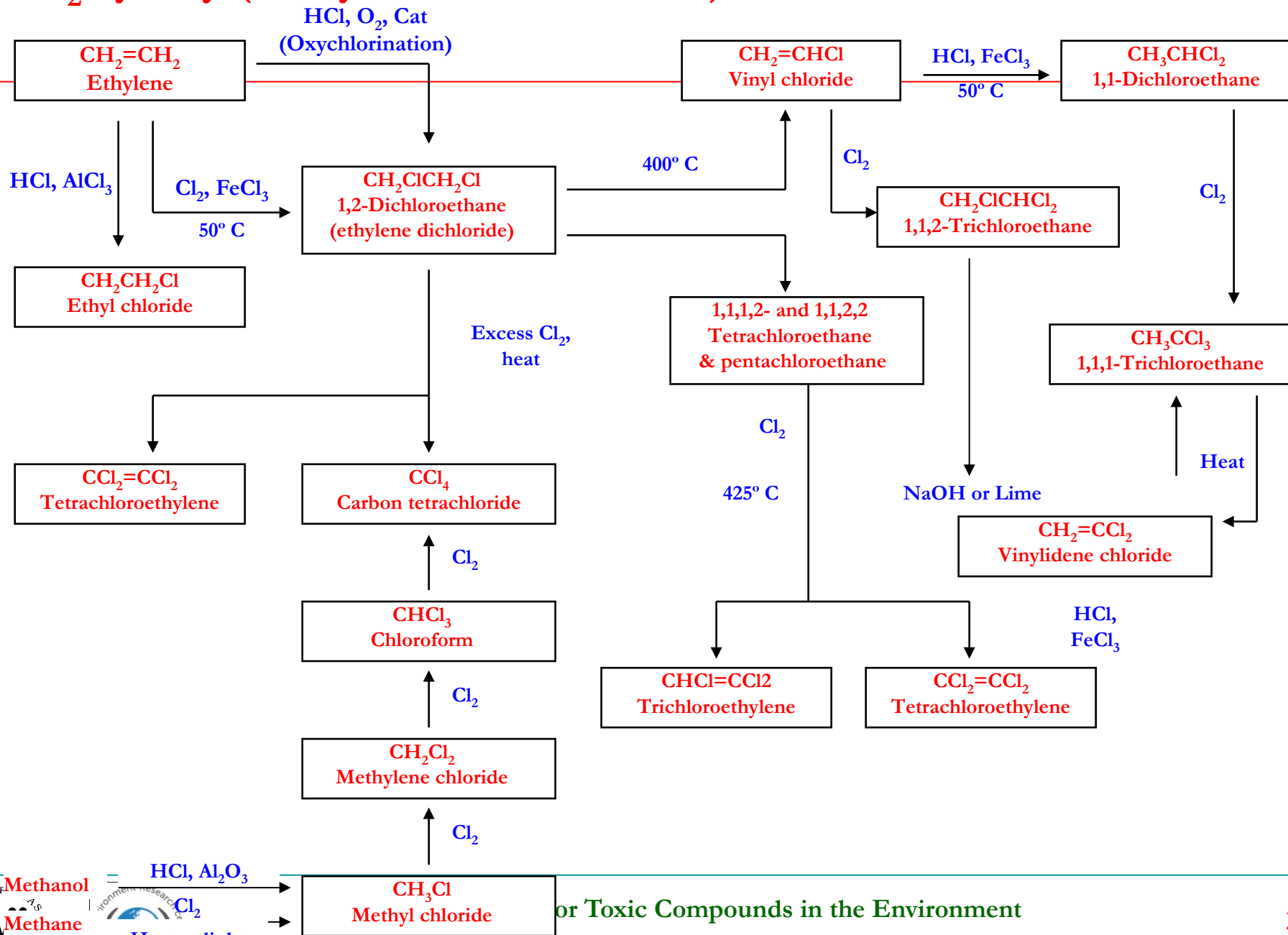
# Obecné schéma procesu chemických výrob



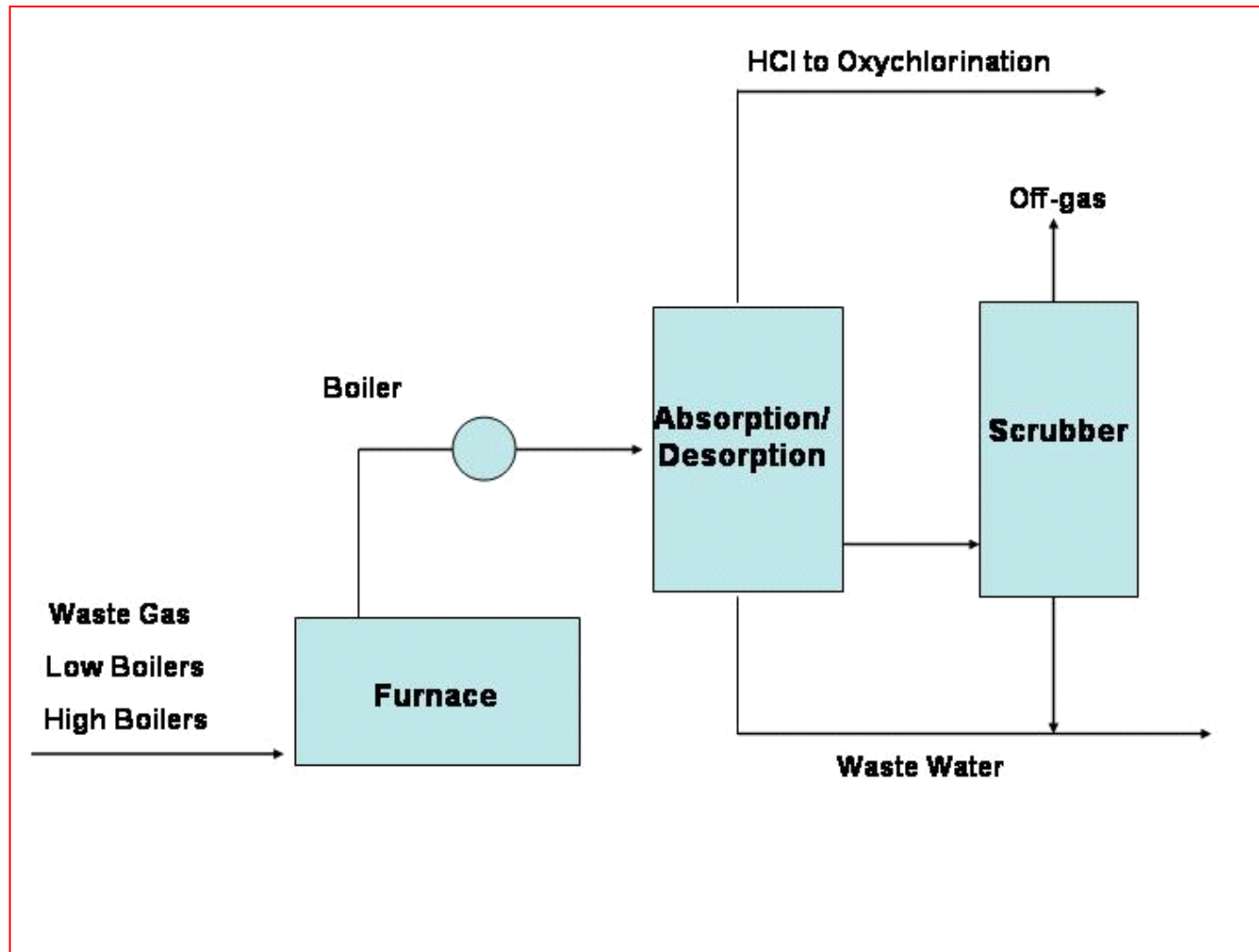
# Blokový diagram obecného chemického procesu



# C<sub>1</sub> a C<sub>2</sub> výroby (Wiley Interscience 2000)



# Rozklad by-produktů





# Petrochemický průmysl

## Vážený zdroj

### 1) Místo těžby

Odsolování ropy – OV obsahující anorg. kaly, soli, HCs

*Možno čistit – příprava emulzí odpadních olejů a OV a spalování*

### 2) Doprava

Lodní – 700 000 000 t.r<sup>-1</sup>

Havárie, čištění, přečerpávání - 5 – 8 000 000 t.r<sup>-1</sup>

### 3) Zpracování ropy v rafineriích

Kalové nečistoty (sedimentace mechanických nečistot)

Vodné roztoky solí (odsolování)

# Petrochemický průmysl

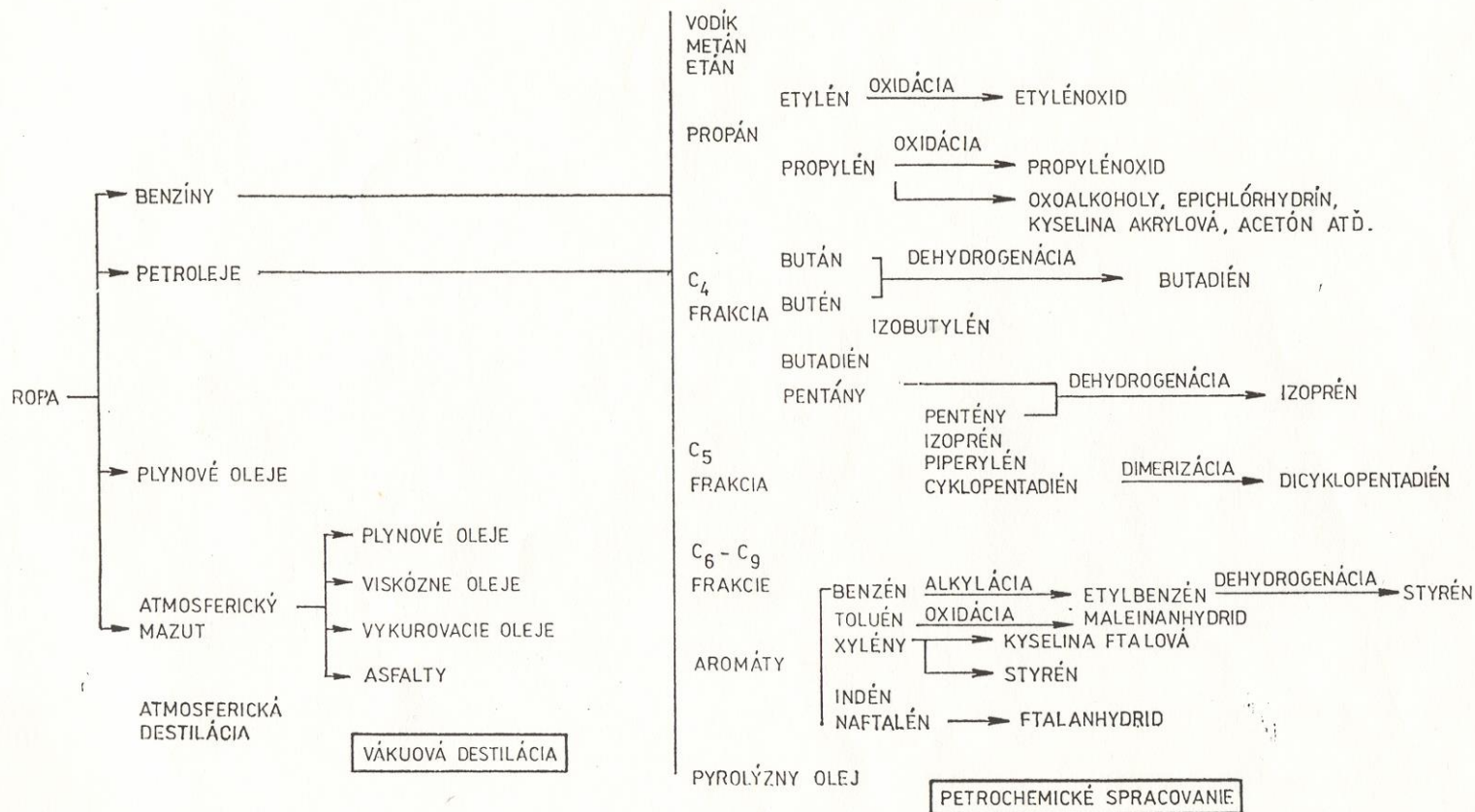


Schéma spracovania ropy

# Dřevozpracující průmysl

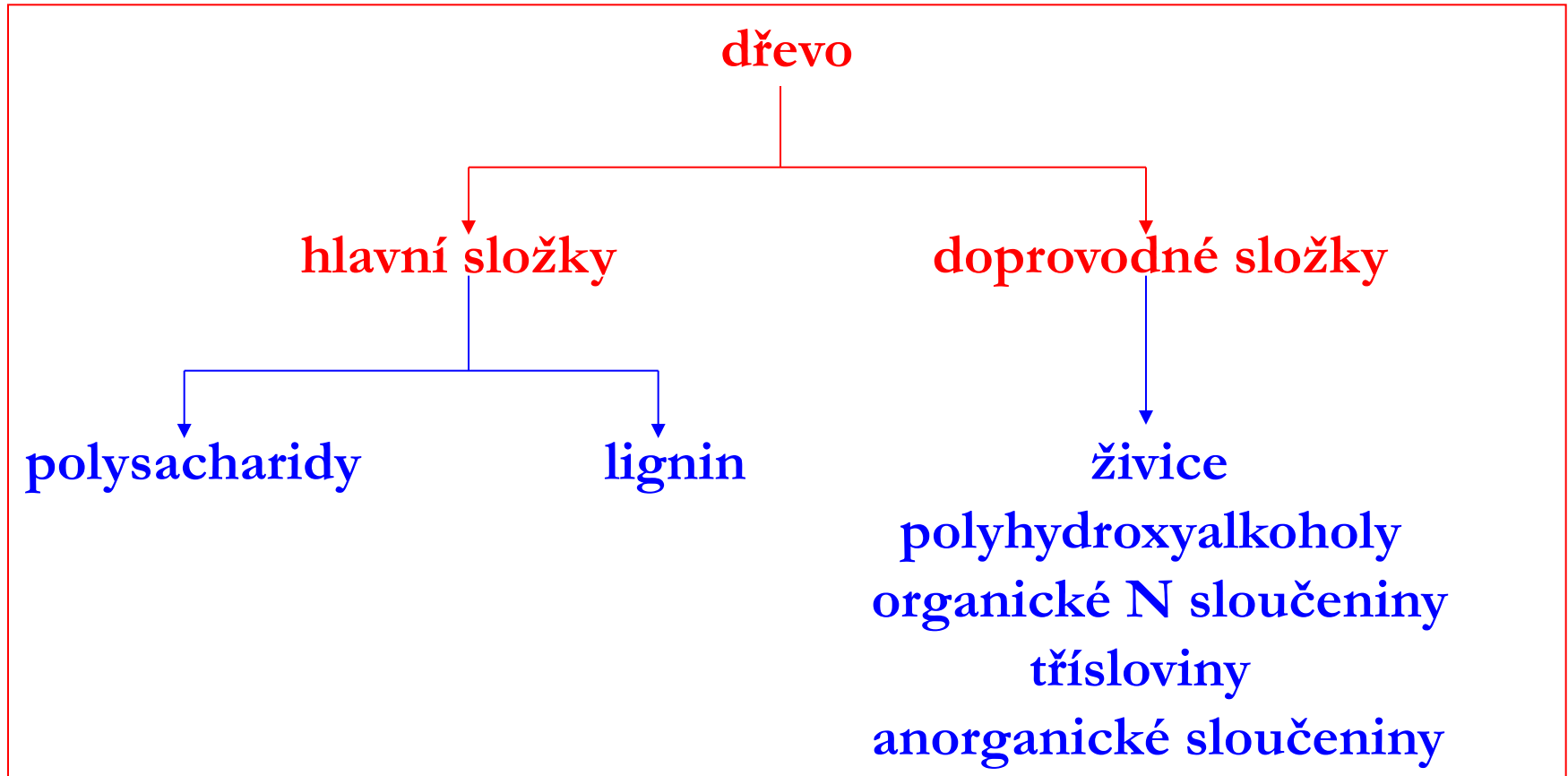
Nejdůležitější průmyslová surovina obnovitelná

Hlavní složky:

Biopolymery - polysacharidy  
- benzenoidní polymery

- ↪ celuloza (40-50 % hmotnosti dřeva)
- ↪ hemiceluloza - směs pentosanů, hexozanů a jejich derivátů (20-25 %)
- ↪ lignin - polymerní aromatické aromatické fenolové sloučeniny (20-25 %)
- ↪ mono- , di- , oligosacharidy, bílkoviny, alkaloidy, živice, tuky, kyseliny ... (3-20%)

# Dřevozpracující průmysl



# Výroba buničiny

## Delignifikace rostlinných surovin

Uvolnění vláken buničiny ze základního pletiva působením chemikálií při vyšších teplotách a tlacích

Necelulozové složky dřeva (lignin, hemicelulóza) přecházejí do roztoku

Nejdůležitější moment: rozrušení chemické vazby ligninu a polysacharidu na vodorozpustné sloučeniny, např. sulfonací.

# Výroba buničiny

Používají se kyselé, alkalické a neutrální roztoky → štěpení ligninu na různé fragmenty původní makromolekuly.

**Sulfitová buničina** – účinkem  $\text{HSO}_3^-$  solí ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ) a  $\text{SO}_2$  ve vodním roztoku.

**Sulfátová buničina** – účinkem vodních roztoků  $\text{NaHS}$  a  $\text{NaOH}$ .

U obou postupů přechází lignin do roztoku ve formě ligninsulfonových kyselin.

# Sulfitová buničina

$\text{SO}_2$  (spalování pyritu, S)

$\text{Fe}_x\text{O}_y$ , Se, As (pyrit),

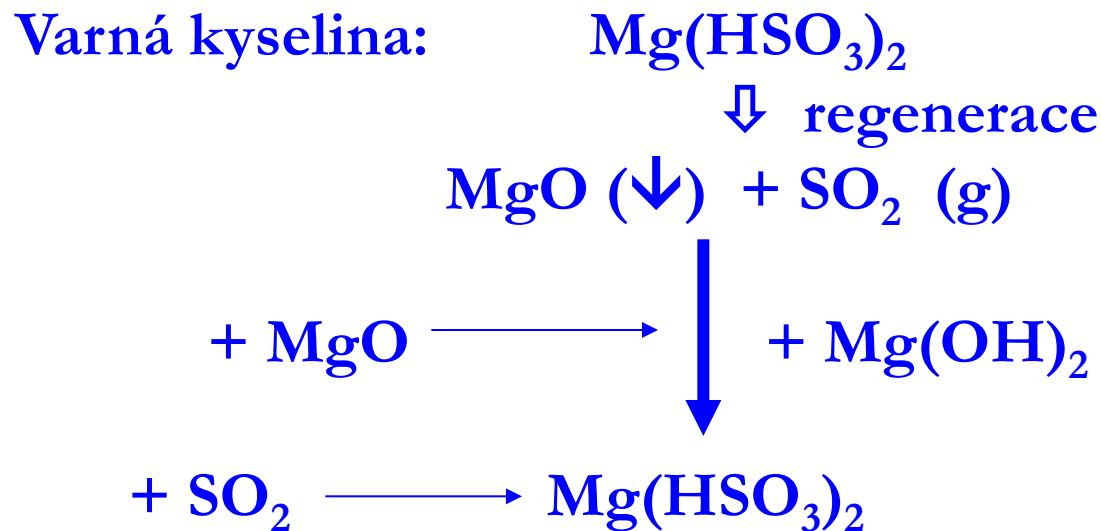
$\text{SO}_2 \Rightarrow \text{H}_2\text{SO}_3 \Rightarrow \text{Ca}(\text{HSO}_3)_2$

odpad  $\text{CaSO}_3$  (↓) (vyšší T)  
náhrada  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , - rozpustnější

diskontinuální způsob

# Sulfitová buničina

Výhoda – magnezium bisulfitové vodní výluhy je možné regenerovat spalováním





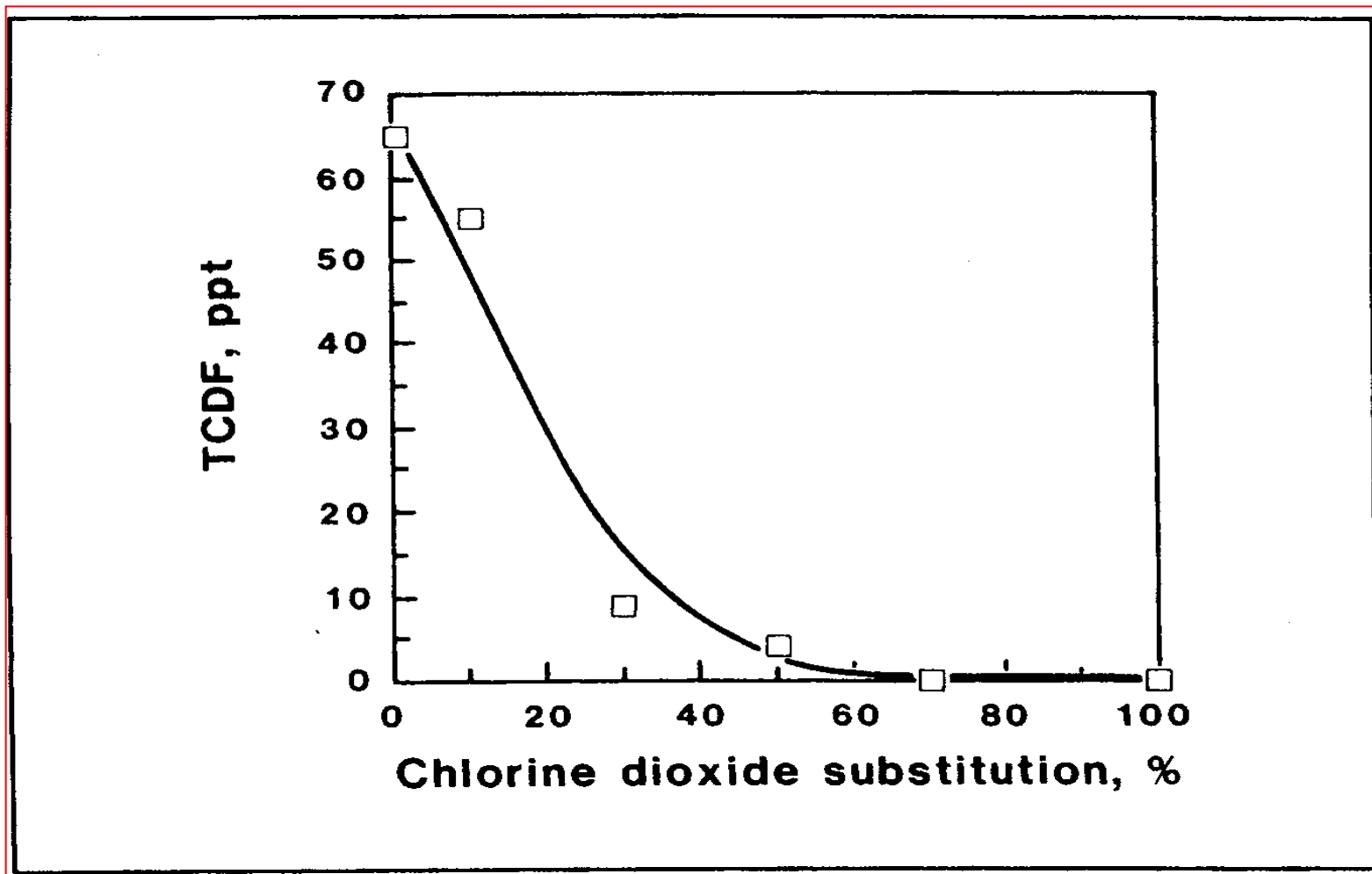
# Sulfátová buničina

10 – 11,5    NaOH  
3,5 – 5%    Na<sub>2</sub>S  
2 – 2,5%    Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (+ Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

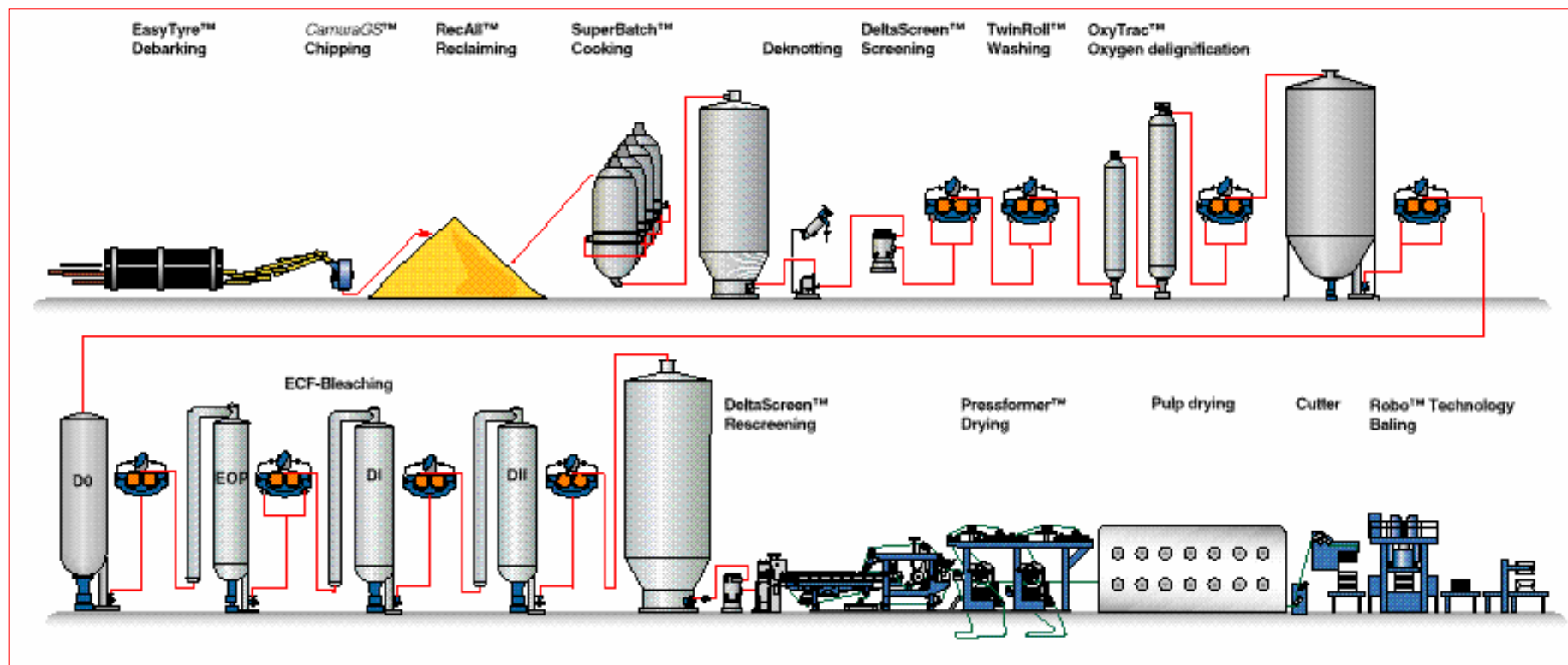
Delignifikace probíhá při 165 – 180 °C a přetlaku 700 – 1 000 kPa a hydromodulu 1: 4 (poměr suchých štěpků v objektu varného roztoku)

Kontinuální způsob regenerace odpadních louhů - zahuštění na 60% sušiny, spálení v kotli – teplo na výrobu páry – energetická soběstačnost.

# Eliminace 2,3,7,8-TCDF při nárůstu substituce chlóru ClO<sub>2</sub>



# Typical flow diagram for modern Kraft pulping process with ECF-bleaching. Courtesy of Metso Automation Inc.



# Bělení buničiny

Odstranění zbytků ligninu po předcházejících postupech

## Bělení:

- ↪ chlorace – C
- ↪ alkalická extrakce – E
- ↪ bělení chlornanem – H
- ↪ bělení  $\text{ClO}_2$  – D

Sulfátová - CEHDED nebo CEDED

Sulfitová - CEH

## Chlorderiváty ligninu:

- ↪ rozpouštění při praní ve vodě
- ↪ E – extrakce zředěných roztoku alkálií

# Běžně používané metody bělení celulózy

Treatment	Abbreviation	Description
Chlorination	C	Reaction with elemental chlorine in acidic medium
Alkaline extraction	E	Dissolution of reaction products with NaOH
Hypochlorite	H	Reaction with hypochlorite in alkaline medium
Chlorine dioxide	D	Reaction with chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ )
Chlorine and chlorine dioxide	CD	Chlorine dioxide is added in chlorine stage
Oxygen	O	Reaction with molecular oxygen at high pressure in alkaline medium
Extraction with oxygen	EO	Alkaline extraction with oxygen
Peroxide	P	Reaction with hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) in alkaline medium
Chelating	Q	Reaction with chelating agent EDTA or DTPA in acidic medium for removal of metals
Ozone	Z	Ozone using gaseous ozone ( $\text{O}_3$ )

# Odpady celulózo-papírenského průmyslu

(g) výroba buničiny -  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$

regenerace a spalování výluhů -  $\text{SO}_2$ ,  $\text{RS}_x$

(l) předhydrolyza dřeva ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_3$ )

vaření buničiny (odpadní výluhy)

bělení buničiny

kondenzáty při odpařování výluhů před jejich spalováním OV

(s) zbytky

# Potravinářský průmysl

Hlavně kapalné odpady s organickými látkami biologicky rozložitelnými a netoxickými

Po chemickém průmyslu největší znečišťovatel vodních toků.

Exhalace – pomocné provozy (kotelny, elektrárny)

# Výroba cukru

Řepa – řízky – vyluhování horkou vodou v difuzérech - získaná difuzní šťáva se čerí vápnem (odstranění necukerných složek)

Nadbytek vápna se odstraní saturací  $\text{CO}_2$

↓  
saturační kal - kalolisy

↓  
lehká šťáva

↓  
zahuštění, odpaření

↓  
vykrytalizuje cukr

↓  
odstředění od krystalického louhu

↓  
rafinace → cukr

↓  
odpadní sirup (melasa) – 50% cukru

↓  
krmivo, zkvašení na líh



# Výroba cukru

Nárazové, sezónní zatížení vod

**Požadavek:** ~ 450 % zdravotně nezávadné vody na hmotnost řepy

**OV:**

- 1) prací voda a voda na přepravu řepy
- 2) řízková vody
- 3) kondenzační voda
- 4) prací a oplachovací voda
- 5) splašková voda

# Výroba cukru

Prací – písek, hlína, malá COC (úlomky řepy) – obsah cukru 0,01 – 0,05 %

Řízková – (difúzní, řízkolisová) - nejzávadnější – BSK<sub>5</sub> > 1 200 mg.l<sup>-1</sup>

sacharóza > 1000 mg.l<sup>-1</sup>  
slabě kyselá, snadno kvasí

Kondenzační, prací – relativně čisté (málo O<sub>2</sub>, stopy NH<sub>3</sub>)

# Výroba škrobu

z brambor, obilí, kukuřice, rýže



čištění (OV z praní a plavení)



postrouhání na kaši



vyplavení škrobu studenou vodou



sedimentace



centrifugace (“plodové” OV) – sacharidy, bílkoviny, saponiny



rafinace vypíráním (rafinační OV)

# Výroba droždí

melasa

↓  
zředění H<sub>2</sub>O okyselení H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

↓  
zápara

↓  
T

↓  
usazení, čiření (PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)

↓  
sterilizace varem

+ kvasinky

↓  
kvasinkové mléko + mladina (odstředěná a vykvašená zápara) (30 % OV)

↓  
odstředění

↓  
filtrace (prací a lisovací OV)

Nejzávadnější vody vůbec – lihovarské výpalky,  
vykvašená zápara) – melasa, anorganické živiny,  
metabolity kvašení – BSK5 – 30000 mg.l<sup>-1</sup>

# Výroba sladu a piva

Slad, chmel, vody



sladování – v určité fázi přerušeni klíčení ječmene (ječmen se smáčí ve vodě, nechá se klíčit – enzym amylaza částečně mění škrob na maltozu; suší se a zbaví klíčků)

vaření



kvašení



stáčení piva

# Výroba sladu a piva

## OV:

- ↪ oplach stáčecího zařízení – BSK<sub>5</sub> – 2 000 – 4 000 mg.l<sup>-1</sup>
- ↪ OV z prvního praní ječmene - BSK<sub>5</sub> ~ 1 500 mg.l<sup>-1</sup>
- ↪ další namáčecí a prací OV - BSK<sub>5</sub> ~ 200 mg.l<sup>-1</sup>
- ↪ OV z umývání kvasných kádí a ležících sudů – BSK<sub>5</sub> – 2 000 – 13 000 mg.l<sup>-1</sup>

# Zpracování mléka

## Úprava mléka na přímou spotřebu

## Zpracování na smetanu, máslo, sýry, mléčné přípravky a speciální výrobky (kasein, mléčný cukr, kyselina mléčná)

- ↪ Mléko - odstředění – filtrace – úprava tukovosti, pasterizace
- ↪ Jogurt – zahuštění mléka na 1/2 + mikroorganismy (mléčný cukr → kys. mléčná) tím dojde k okyselení a sražení (42 – 45 °C, 1/2 – 3 h)
- ↪ Kefír – kefírový zákvas (18 - 20° C, 24 h)
- ↪ Smetana – mléko s vyšším obsahem tuku – odstředění
- ↪ Máslo
- ↪ Sýry

# Zpracování mléka

**OV:**

- ↪ chladírenské
- ↪ technologické (zbytky mléka ....., pracích prostředků..)

Zákaz vypouštění – syrovátka, zkažené

Do OV se nesmí dostat syrovátka – nelze vyčistit

BSK<sub>5</sub> ~ 900 – 3 000 mg.l<sup>-1</sup> (kyselé kvašení – mléčný kasein)



# Průmysl masa a mouky

## Získávání a zpracování masa

Jatka – porcování, zpracování

Velmi závadné OV – zbytky živočišných bílkovin

Infekce

300 – 2000 l vody na jednu porážku

BSK<sub>5</sub> 100 – 5 000 mg.l<sup>-1</sup>

T.L - 200 – 8 000 mg.l<sup>-1</sup>

Krev

Velký obsah tuků a dusíkatých látek

## Výroba mouky

Prach